

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 1 001 084 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.05.2000 Patentblatt 2000/20

(51) Int. Cl.⁷: D21H 25/18

(21) Anmeldenummer: 99122694.5

(22) Anmeldetag: 15.11.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 16.11.1998 DE 19852777
10.05.1999 DE 19921616

(71) Anmelder:
ZFB Zentrum für Bucherhaltung GmbH
04329 Leipzig (DE)

(72) Erfinder:
• Anders, Manfred
70180 Stuttgart (DE)
• Becker, Ernst Otto
73663 Berglen (DE)

(74) Vertreter:
Strych, Werner Maximilian Josef, Dr. et al
Hansmann & Vogeser,
Patent- und Rechtsanwälte,
Albert-Rosshaupter-Strasse 65
81369 München (DE)

(54) Entsäuerungsmittel

(57) Beschrieben wird ein Entsäuerungsmittel für organisches Material, das eine Dispersion aus Nanopartikeln aus alkalischen Metallverbindungen, bevorzugt Erdalkaliverbindungen, in einem Lösungsmittel enthält sowie ein Verfahren zur Entsäuerung von organischem Material durch Tränken oder Sprühung. Das Entsäuerungsmaterial sowie das Verfahren eignen sich besonders für Schriftgut, Textilien, Grafiken, Leinwände und Holzgegenstände.

EP 1 001 084 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Entsäuerungsmittel für organisches Material sowie ein Verfahren zur Entsäuerung von organischem Material.

[0002] Zur Erhaltung von Schriftgut, insbesondere Papieren, Büchern sowie Gegenständen aus Holz oder Textilien oder dergleichen ist es bekannt, dieses durch eine (chemische) Behandlung haltbar zu machen.

[0003] Ein wesentliches Problem zur Erhaltung von Schriftgut oder dergleichen, insbesondere, wenn es von wesentlichem historischem Interesse ist, ist die Entsäuerung der vorstehend genannten Materialien, da sich dieses Material aufgrund seines herstellungsbedingten Gehalts an Säuren oder des Einflusses von sauren Materialien aus der Umwelt über die saure Katalyse zersetzt.

[0004] Diese saure Hydrolyse wird allgemein als Hauptursache des Zerfalls organischer Materialien oder des Papierzerfalls angesehen. Die chemische Ursache dafür ist vor allem der Säuregehalt, der den hydrolytischen Abbau z. B. der Cellulosekettenmoleküle z. B. in den Fasern im Schriftgut katalysiert. Entsprechend dieser Alterungsursache konzentrieren sich heutige Verfahren der Papierkonservierung vornehmlich auf die Papierentsäuerung und das Anlegen einer alkalischen Pufferreserve.

[0005] Der größte Säureanteil im Papier ist herstellungsbedingt seit der industriellen Papierherstellung ab Mitte des 19. Jahrhunderts die "saure Leimung in der Masse". Dabei werden zum Leimen Kollophoniumharze mit Aluminiumsulfat sauer im Papierbrei (in der Masse) ausgefällt. Aluminiumsulfat, das in wässriger Lösung eine saure Reaktion zeigt, hydrolysiert dabei im Laufe der Zeit auch weiter im Papier und setzt dabei Schwefelsäure frei.

[0006] Daneben ist es bekannt, daß saure Schadgase aus der Umwelt, wie Schwefeloxide (SOx), Halogenwasserstoffe (HX) sowie Stickoxide (NOx) aus der Luft absorbiert werden und in Verbindung mit Wasser Säuren bilden.

[0007] Daher ist die Alterungsbeständigkeit eines organischen Materials eng mit der Säurekonzentration in diesem organischen Material verbunden.

[0008] Vorrangiges Ziel der meisten konservatorischen Maßnahmen ist deshalb die Entsäuerung von sauren bzw. sauer gewordenen organischen Materialien, insbesondere Papier. Um einen langfristigen Säureschutz zu erhalten, wird überdies bei der Behandlung angestrebt, noch eine zusätzliche alkalische Reserve zu deponieren.

[0009] Über die verschiedenen Entsäuerungssysteme und -mittel, deren Vorteile, Anwendung und Vergleiche und Untersuchungen sind dazu im Stand der Technik zahlreiche Angaben zu finden.

[0010] Es ist dabei bekannt, daß Entsäuerungssysteme für Papier einerseits in Einzelblattverfahren und Massenentsäuerungsverfahren unterschieden werden

können. Andererseits unterscheiden sich die Verfahren in der Polarität der verwendeten Lösungsmittel. Da polare Lösungsmittel z. B. auf Cellulose bzw. Papier quellend wirken und Farben und Tinten teilweise lösen, wird bei den Massenentsäuerungssystemen weitgehend ein unpolares Lösungsmittel verwendet. Klassische Behandlungsmethoden arbeiten dabei im Einzelblattverfahren mit Wasser als Lösungsmittel.

[0011] Es ist ebenfalls bekannt, daß die meisten wässrigen Entsäuerungsverfahren mit Erdalkalihydroxiden, -oxiden, -hydrogencarbonaten oder -carbonaten als Entsäuerungsmittel arbeiten. Es wird angenommen, daß sich im Laufe der Zeit diese Erdalkaliverbindungen in ihre Carbonate umwandeln, wobei wegen deren geringer Löslichkeit sich im Papier nur ein schwach alkalischer pH-Wert einstellt, der für eine relativ hohe Alterungsbeständigkeit sorgt.

[0012] Es ist ebenfalls bekannt, daß bei der wässrigen Entsäuerung Calcium- und/oder Magnesiumhydrogencarbonate verwendet werden, die aus den entsprechenden Erdalkalicarbonataufschlämmungen durch Einleiten von Kohlendioxid herstellbar sind.

[0013] Bei den nichtwässrigen Verfahren haben sich am stärksten Erdalkalialkoholate und deren -carbonate in der Praxis durchgesetzt. Da jedoch die Calciumverbindungen nur äußerst schwierig zu synthetisieren sind und auch eine relativ geringe Löslichkeit besitzen, werden fast ausschließlich Magnesiumverbindungen verwendet.

[0014] Da eine manuelle oder auch automatisierte Entsäuerung großer Archiv- und Bibliotheksbestände durch das Einzelblattverfahren aus Kosten- und Kapazitätsgründen nicht möglich ist, ist die Behandlung dieser enormen Bestände an insbesondere saurem Schriftgut nur im Massenentsäuerungsverfahren zu bewältigen.

[0015] Bekannt sind als Verfahren zur Massenentsäuerung von Papieren das sogenannte Diethylzink-Verfahren (DEZ-Verfahren), das kanadische und französische Wei T'o-Verfahren, das sogenannte FMC-Verfahren, das Entsäuerungsverfahren der Deutschen Bibliothek Leipzig, das Bookkeeper-Verfahren, das Booksaver-Verfahren, das Wiener Verfahren sowie das Bückeburger Verfahren.

[0016] Beim DEZ-Verfahren ist dabei problematisch, daß wegen seiner großen Reaktionsfreudigkeit sich z. B. das Diethylzink an der Luft selbst entzündet, mit Wasser äußerst heftig reagiert und sich bereits bei Temperaturen oberhalb von 120°C zersetzt.

Beim Wei T'o-Verfahren handelt es sich um ein in flüssiger Phase arbeitendes nichtwässriges Verfahren, bei dem als Entsäuerungsmittel Magnesiummethylcarbonat in einer Mischung aus Methanol und Fluorkohlenwasserstoffen (FCKW) als Lösungsmittel eingesetzt wird. FCKW's sind ökologisch bedenklich und können bei diesem Verfahren nicht vollständig zurückgewonnen werden. Aufgrund des Zusatzes von Alkohol bluten einige Tinten und Stempelfarbe aus. Auch die Verklebungen von Bucheinbänden können in Mitleidenschaft

gezogen werden. Deshalb ist es bei diesem Verfahren notwendig, das zu behandelnde Material vorzusortieren, ca. 30% muß bei üblichem Schriftgut aussortiert werden.

[0017] Beim sogenannten Bookkeeper-Verfahren werden die Bücher mit einer Suspension aus fein gemahlenem Magnesiumoxid in fluorierten Kohlenwasserstoffen behandelt, wobei zusätzlich ein Tensid als Benetzungsmittel zugegeben wird. Trotz des Vorteils einer nicht notwendigen Vortrocknung müssen die Bücher zur gleichmäßigen und ausreichenden Tränkung bewegt werden, um eine hinreichende Verteilung des eingesetzten Magnesiumoxids sicherzustellen. Nachteil dieses Verfahrens sind die nicht quantitativ zurückgewinnbaren teuren Perfluorkohlenwasserstoffe als Lösungsmittel sowie der staubige Belag aufgrund auf den Papieroberflächen abgesetzten Magnesiumoxids.

[0018] Beim sogenannten Wiener Verfahren tritt gleichzeitig eine Entsäuerung und Festigung ein, das die Tränkung ganzer Buchblöcke mit einer wässrigen Erdalkalihydrogencarbonat/Methylcellulose-Lösung betrifft. Nach der Behandlung ist eine Schockgefrierung erforderlich und das Wasser muß durch Gefriertrocknung über einen extrem langen Zeitraum entfernt werden. Da die Einbände vor der Behandlung entfernt werden müssen, eine starke Quellung während der Behandlung eintritt und somit eine Glättung/Pressung nach der Behandlung erforderlich ist, ist dieses Verfahren für eine Massenbehandlung nur unzureichend geeignet. Nachteil dieses Verfahrens ist auch, daß stark geschädigte Papiere nicht behandelt werden können und wasserlösliche Tinten ausbluten.

[0019] Beim sogenannten Bückeburger Verfahren handelt es sich um ein automatisiertes Verfahren zur Einzelblaukonservierung, wobei bei diesem Verfahren die Stufen der Fixierung der Schreib- und Druckstoffe, Entsäuerung und Deponierung einer alkalischen Reserve mit einer wässrigen Magnesiumhydrogencarbonatlösung sowie Leimung mit Carboxymethylcellulose zur Erhöhung der Festigkeit durchlaufen werden müssen. Weil es sich hier um ein automatisiertes Einzelblattverfahren handelt, ist dieses Verfahren kein richtiges Massenentsäuerungsverfahren.

[0020] In der Praxis hat sich das Entsäuerungssystem der Deutschen Bibliothek Leipzig bewährt. In diesem Verfahren wird ein Magnesium-Titan-Doppelalkoxid als Entsäuerungsmittel verwendet. Da dieses Entsäuerungsmittel in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Hexamethyldisiloxan (HMDO), löslich ist, kann mit diesem Verfahren nahezu alles Schriftgut aus Papier entsäuert werden, ohne daß Farben ausbluten oder Bucheinbände geschädigt werden. Trotzdem ist auch hier, wie bei den anderen genannten Massenentsäuerungsverfahren, eine extreme Vortrocknung des Papiers notwendig, da über den Restfeuchtegehalt des Papiers die Menge an hydrolysiertem Entsäuerungsmittel als alkalische Reserve gesteuert wird. Diese Vor-

trocknung ist apparativ sehr aufwendig, zeitintensiv und für das Papier eine Belastung.

[0021] Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Entsäuerungsmittel sowie ein Verfahren zur Entsäuerung von organischem Material in der Masse bereitzustellen, bei dem eine ausreichende Entsäuerung der behandelten Materialien unter möglichst gleichzeitiger Festigung ohne Beschädigung des zu behandelnden Materials herbeigeführt wird.

[0022] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 5 gelöst.

[0023] Bevorzugte Weiterbildungen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

[0024] Gemäß der Erfindung wird ein Entsäuerungsmittel für organisches Material bereitgestellt, das eine Dispersion alkalischer Metallverbindungen in Form von Nanopartikeln in einem Lösungsmittel enthält. Durch den Einsatz einer nanoskaligen Dispersion der vorstehend genannten Art wird das Papier völlig von dem Entsäuerungsmittel durchdrungen. Es kommt zu keiner oberflächlichen Ablagerung des Entsäuerungsmittels als staubiger Belag. Unter nanoskaligen Partikeln sind nachfolgend immer Teilchen zu verstehen, deren Größe weniger als 1 µm beträgt, vorzugsweise von 1 bis 900 nm, insbesondere 1 bis 200 nm.

[0025] Als für die Erfindung vorteilhafte Verbindungen zur Behandlung des organischen Materials haben sich insbesondere nanoskalige Dispersionen alkalischer Metallverbindungen, bevorzugt Erdalkaliverbindungen wie Erdalkalicarbonat, -hydrogencarbonate, -oxide, -hydroxide oder Mischungen dieser Verbindungen gezeigt, die als eine stabile nanoskalige Dispersion bereitgestellt wird, bei der die Aggregation der einzelnen Partikel vermieden wird. Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat, aber auch Mischungen aus den beiden Verbindungen haben sich für die Zwecke der Erfindung als besonders geeignet erwiesen.

[0026] Durch den Einsatz von Calciumcarbonat kommt es nicht zur Entwicklung hoher pH-Werte von weit über pH 9 in dem Papier, die insbesondere die oxidativen Zersetzungsprozesse z. B. im Papier aufgrund der alkalischen Bedingungen fördern. Gleichzeitig wird wegen des Fehlens dieser oxidativen Zersetzungsprozesse eine Vergilbung des zu behandelnden Materials verhindert.

[0027] Für die Erfindung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, als Lösungsmittel unpolare Lösungsmittel, organische, aprotische Lösungsmittel, wie z. B. Alkane oder Hexamethyldisiloxan, einzusetzen. Dadurch wird das aus bei der Verwendung von Alkoholen bekannte Anlösen von Farben und Tinten im zu behandelnden Material ausgeschlossen. Auch entstehen im Zuge der Neutralisationsreaktion keine Alkohole, wie z. B. bei den Alkoholen als Entsäuerungsmittel und deren nachfolgende Hydrolyse. Aufgrund dessen kommt es auch nicht zu einer Verschmierung des zu behandelnden organischen Materials, insbesondere Schriftguts, durch ausblutende Farbstoffe.

[0028] Vorteilhafterweise werden dabei als Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe, insbesondere Alkane, siliciumorganische Verbindungen wie Siloxane, Fluorkohlenwasserstoffe, Fluorchlorkohlenwasserstoffe, Chlorkohlenwasserstoffe, verflüssigte Gase oder überkritische Gase, insbesondere überkritisches Kohlendioxid, eingesetzt.

[0029] Erfindungsgemäß werden dabei die nanoskalige Dispersion alkalischer Metallverbindungen, insbesondere Erdalkaliverbindungen, in dem organischen Lösungsmittel in von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%, eingesetzt.

[0030] Durch den Einsatz von unpolaren Lösungsmitteln kann dabei die nanoskalige Dispersion durch eine sogenannte "sterische Stabilisierung" stabilisiert werden. Dabei werden die einzelnen Teilchen mit Dispergiermittel ummantelt, die bewirken, daß bei einer Zusammenlagerung der einzelnen Partikel im Bereich der überlappenden Dispergiermittelfilme durch die höhere Konzentration an dieser Stelle sich ein osmotischer Druck aufbaut, der die Teilchen wieder auseinanderdrückt. Dafür ist in der Regel eine Filmdicke an Dispergiermittel von mindestens 0,5 nm um die Teilchen notwendig, aber auch höhere Dicken von z. B. 5 nm oder mehr sind möglich. Oligomere und polymere Substanzen mit einer Molmasse zwischen 500 und 50.000 Dalton sind für diese Anwendung am besten geeignet. Bei zu hohen Molmassen ist oft eine Aggregation zu beobachten.

[0031] Erfindungsgemäß ist es ebenfalls vorgesehen, dem Entsäuerungsmittel Additive zuzusetzen, die z. B. der Verbesserung der mechanischen Festigkeit des zu behandelnden Materials dienen. Durch den Einsatz von Imprägniermitteln wie Celluloseether, polymeren Polysacchariden oder Polyvinylalkoholen kommt es dabei zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit des zu behandelnden organischen Materials. Durch den Einsatz von Polyelektrolyten wie Polyacrylate, Polymaleate oder dergleichen ist überdies auch der Einsatz von stark polaren Lösungsmitteln, wie Wasser, möglich, da dadurch eine Stabilisierung der nanoskaligen Dispersion über elektrostatische Abstoßung möglich ist. Vorzugsweise werden diese Imprägniermittel und/oder Additive in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Entsäuerungsmittels, zugesetzt. Geeignete Additive sind Dispersionsstabilisatoren, Papierfestigungsmittel, Reduktionsmittel und Antioxidationsmittel.

[0032] Erfindungsgemäß haben sich Calciumcarbonat und Mischungen aus Calcium- und Magnesiumcarbonat enthaltende Entsäuerungsmittel als vorteilhaft erwiesen, da bei seiner Verwendung der pH-Wert im Bereich zwischen pH 7 und pH 8 gehalten werden kann, wodurch alkalisch unterstützte Abbaumechanismen weitgehend vermieden werden können. Die vorstehend genannten Erdalkaliverbindungen sind gegenüber anderen chemischen Substanzen, solange sie keine Säuren darstellen, relativ inert.

[0033] In Kombination mit anderen Mitteln zur Festigung des Papiers wie Isocyanaten, Silanolen, Silanolethern, Polymethacrylaten oder dergleichen oder Zusatz eines Polysaccharidethers wird dabei das zu behandelnde Material hinreichend stabilisiert.

[0034] Diese Additive zur Festigung können in der Dispersion als Stabilisator wirken und übernehmen nach der Applikation eine festigende Funktion in dem behandelten Material.

10 [0035] Der Einsatz dieser Mittel ist nicht beschränkt, wobei jedoch vorteilhafterweise der Gesamtgehalt aller zugesetzten Additive den vorstehend genannten Wert von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Entsäuerungsmittels, nicht überschreiten soll.

15 [0036] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Entsäuerung von organischem Material wird das zu behandelnde Material mit einem Entsäuerungsmittel der vorstehend genannten Art behandelt. Diese Behandlung kann in Abhängigkeit von dem beabsichtigten Zweck bzw. des zu behandelnden Materials durch Tränken oder Sprühen erfolgen.

25 [0037] Damit ist eine Massenentsäuerung ohne Vortrocknung möglich. Dies stellt gegenüber den bekannten Verfahren einen erfindungswesentlichen Vorteil dar, da sich die bekannten Entsäuerungsmittel in Gegenwart von Wasser sofort hydrolytisch zersetzen. Ohne diese Vortrocknung wird daher das Papier einer geringeren Belastung ausgesetzt und die bei dieser Vortrocknung eintretende Schädigung des Papiers (Verhornung) tritt nicht auf. Durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Entsäuerungsmittels zur Entsäuerung von organischem Material sind daher die mit der Vortrocknung einhergehenden erheblichen apparativen Aufwände, hohen Energien und viel Zeit nicht erforderlich. Eine Vortrocknung vor einer regulären im Stand der Technik bekannten Entsäuerungsbehandlung dauert ca. 2 Tage. Soll die Behandlung des Materials durch Tränken mit dem nanoskaligen Entsäuerungsmittel erfolgen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Behandlungskammer zu evakuieren, um eine optimale Durchtränkung des Behandlungsgutes mit der Entsäuerungsdispersion zu gewährleisten.

40 [0038] Erfindungsgemäß ist es möglich, das Entsäuerungsmittel sowohl in der Massenentsäuerung als Tauchverfahren für ganze Bücher, als auch in der Einzelblattbehandlung in Form einer Sprühbehandlung anzuwenden. Für die Sprühbehandlung ist es dabei möglich, das erfindungsgemäße Entsäuerungsmittel als Dispersion in einem Lösungsmittel oder als Aerosol einzusetzen, wobei die gasförmige Komponente beim Aerosol vorzugsweise aus Luft, Stickstoff oder Kohlendioxid besteht.

55 [0039] Zur Herstellung der nanoskaligen Dispersionen für die Dispersion in organischen Lösungsmitteln haben sich im wesentlichen zwei verschiedene Verfahren als erfolgversprechend erwiesen:

[0040] Handelsübliches erhältliches feinstgefälltes Calciumcarbonat kann als Ausgangsmaterial zur Herstellung von nanoskaligem Calciumcarbonat verwendet werden. Dieses Calciumcarbonat weist zwar bereits Partikelgröße im Nanometer-Bereich auf, diese Einzelpartikel sind aber zu Aggregaten fest verbacken und lassen sich nur schwer trennen. Diese handelsüblich erhaltbaren Calciumcarbonate werden in einem organischen Lösungsmittel in Anwesenheit eines Dispergiemittels in an sich bekannter Weise mittels Kugelmöhlen, Drallmöhlen oder Ultraschall zu nanoskaligen Dispersionen dispergiert. Werden diese feinstgefällten Calciumcarbonate ohne Dispergierung eingesetzt, kommt es zu staubigen Ablagerungen auf den Papieroberflächen, wie man es auch bei den mit dem Bookkeeper-Verfahren behandelten Büchern beobachtet.

[0041] Ein weiteres Verfahren betrifft die Herstellung von zuerst der Erdalkaliverbindung, z. B. des Carbonats in einem organischen Lösungsmittel. Dabei wird ausgehend von z. B. Calciumoxid in einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise Octan, eine Dispersion hergestellt. Dieser Dispersion wird wenig Alkohol, vorzugsweise Methanol oder Ethanol, wenig Wasser und ein Dispergiemittel zugesetzt. Unter starkem Rühren wird in diese Dispersion Kohlendioxid eingeleitet, welches zur Umwandlung von Calciumoxid zu Calciumcarbonat führt. Dabei werden die vorliegenden Partikel zu Nanopartikeln zersprengt, die durch das anwesende Dispergiemittel über eine sterische Hinderung stabilisiert werden.

[0042] In ähnlicher Weise kann auch von z. B. Calciumhydroxid ausgegangen werden, wobei keine Wasserzugabe erforderlich ist.

[0043] Einfacher ist die Herstellung der nanoskaligen Dispersion mit hydrolyseempfindlichen Ausgangsmaterialien, die dann unter Anwesenheit des Dispergiemittels im organischen Lösungsmittel mit Wasser hydrolysiert werden. Im Falle des Calciums können hier beispielsweise Calciumhydrid, Calciumcarbid, Calciumalkoholate oder Alkylcalciumcarbonate als Ausgangssubstanz(en) verwendet werden. Prinzipiell könnte auch von metallischem Calcium ausgegangen werden. Durch langsame Wasserzugabe kommt es zu der Hydrolyse, wobei die vorliegenden Partikel zu Nanopartikeln zersprengt werden. Ein kontinuierlicher Wasserentzug ist für die Bildung einer stabilen nanoskaligen Dispersion notwendig. In Anwesenheit von Kohlendioxid bildet sich eine über das Dispergiemittel stabilisierte nanoskalige Dispersion aus Calciumcarbonat aus.

[0044] Wie auch für die Herstellung von nanoskaligen Dispersionen aus Calciumverbindungen können selbstverständlich auch entsprechende nanoskalige Dispersionen aus Magnesiumverbindungen unter Einsatz der entsprechenden Ausgangsverbindungen hergestellt werden.

[0045] Obwohl erfindungsgemäß vorzugsweise unpolare Lösungsmittel eingesetzt werden sollen, kön-

nen auch nanoskalige Dispersionen aus Calciumcarbonat mit Wasser als Lösungsmittel in Anlehnung an die Verfahren der gefällten Calciumcarbonate hergestellt werden. Um dabei Partikel der gewünschten Größe zu erhalten, muß ein entsprechend abgeändertes Dispergiemittel eingesetzt werden, wobei bei den wässrigen Verfahren auch noch die elektrostatische Abstoßung zur Stabilisierung beiträgt.

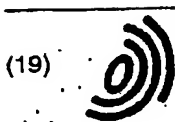
[0046] Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Beispiels näher erläutert.

[0047] Ein Buch aus sauer geleimtem Holzschliffpapier (0,05 m Säure/kg) wurde mit einer nanoskaligen Calciumcarbonat-Dispersion insgesamt ohne Vortrocknung getränkt. Das eingesetzte nanoskalige Calciumcarbonat war mit einer Alkylarylsulfonsäure stabilisiert und dieses Calciumcarbonat wurde in 2 Gew.-% in Cyclohexan eingesetzt.

[0048] Mit dem erfindungsgemäßen Entsäuerungsmittel konnte eine gleichmäßige Entsäuerung des gesamten Buches mit einer alkalischen Reserve von ca. 1,2% CaCO₃ (0,24 mmol Base/kg) herbeigeführt werden.

Patentansprüche

1. Entsäuerungsmittel für organisches Material enthaltend eine Dispersion von Nanopartikeln aus alkalischen Metallverbindungen in einem Lösungsmittel.
2. Entsäuerungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalischen Metallverbindungen Erdalkalicarbonat, Erdalkalihydrogencarbonate, Erdalkalioxide, Erdalkalihydroxide oder Mischungen aus diesen Substanzen sind.
3. Entsäuerungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel ein unpolares organisches Lösungsmittel, eine siliciumorganische Verbindung, verflüssigtes Gas oder überkritisches Gas ist.
4. Entsäuerungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel Additive enthält.
5. Verfahren zur Entsäuerung von organischem Material, dadurch gekennzeichnet, daß das zu behandelnde Material mit einem Entsäuerungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 behandelt wird.
6. Verwendung des Entsäuerungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in der Form eines Aerosols.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 001 084 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
16.01.2002 Patentblatt 2002/03

(51) Int Cl.7: D21H 25/18

(43) Veröffentlichungstag A2:
17.05.2000 Patentblatt 2000/20

(21) Anmeldenummer: 99122694.5

(22) Anmeldetag: 15.11.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• Anders, Manfred
70180 Stuttgart (DE)
• Becker, Ernst Otto
73663 Berglen (DE)

(30) Priorität: 16.11.1998 DE 19852777
10.05.1999 DE 19921616

(74) Vertreter:
Strych, Werner Maximilian Josef, Dr. et al
Hansmann & Vogeser, Patent- und
Rechtsanwälte, Albert-Rosshaupter-Strasse 65
81369 München (DE)

(71) Anmelder: ZFB Zentrum für Bucherhaltung
GmbH
04329 Leipzig (DE)

(54) **Entsäuerungsmittel**

(57) Beschrieben wird ein Entsäuerungsmittel für organisches Material, das eine Dispersion aus Nanopartikeln aus alkalischen Metallverbindungen, bevorzugt Erdalkaliverbindungen, in einem Lösungsmittel enthält

sowie ein Verfahren zur Entsäuerung von organischem Material durch Tränken oder Sprühung. Das Entsäuerungsmaterial sowie das Verfahren eignen sich besonders für Schriftgut, Textilien, Grafiken, Leinwände und Holzgegenstände.

EP 1 001 084 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 12 2694

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 770 148 A (BURD JAMES E ET AL) 23. Juni 1998 (1998-06-23) * Spalte 9, Zeile 50 - Spalte 10, Zeile 52 *	1-6	D21H25/18
X	US 4 522 843 A (KUNDROT ROBERT A) 11. Juni 1985 (1985-06-11) * Ansprüche *	1-6	
P, X	WO 99 51819 A (PRESERVATION TECHNOLOGIES L P) 14. Oktober 1999 (1999-10-14) * das ganze Dokument *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. November 2001	Erfinder Songy, O
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>§ : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

FP/FORM 1503 03 02 (P/4/03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 2694

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-11-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5770148 A	23-06-1998	AT 204348 T	15-09-2001
		AU 706363 B2	17-06-1999
		AU 1533097 A	11-08-1997
		CA 2243071 A1	24-07-1997
		DE 69706138 D1	20-09-2001
		DK 874939 T3	08-10-2001
		EP 0874939 A1	04-11-1998
		JP 2001509217 T	10-07-2001
		US 5956860 A	28-09-1999
		WO 9726409 A1	24-07-1997
US 4522843 A	11-06-1985	CA 1235555 A1	26-04-1988
		FR 2578198 A1	05-09-1986
		GB 2171122 A , B	20-08-1986
WO 9951819 A	14-10-1999	US 6080448 A	27-06-2000
		AU 3205099 A	25-10-1999
		EP 1068395 A1	17-01-2001
		WO 9951819 A1	14-10-1999

EPO FORM P/041

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82